

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-261104

(43)Date of publication of application : 21.11.1991

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
C21D 8/12
C22C 38/00

(21)Application number : 02-059753

(71)Applicant : FUJI ELELCTROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 09.03.1990

(72)Inventor : KIYOMIYA TERUO

YUKIMURA HARUHIRO

MATSUI KAZUO

(54) MANUFACTURE OF ANISOTROPIC RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain permanent magnets showing high coercive force and high energy product even in a compositional region with a small content of rare earth element by increasing the density of a specific liquid quenched alloy and by making it anisotropic through plastic deformation.

CONSTITUTION: Used is a liquid quenched alloy expressed by Formula Rx (Fe_{1-w} Co_w)_{100-x-y-z-u-v} By Tiz Tu Mv where 6≤x≤16, 0≤w≤1, 2≤y≤25, 0<z, 0<u, 0<u+z≤12, 0<v≤5. In the Formula R is at least a kind of rare earth element involving yttrium, T is Nb and/or Mo, and M is at least a kind of Mg, Ag, GA, Sb, Te, Ge, and In. The liquid quenched alloy of this composition is made anisotropic by plastic deformation after increase in density. This process improves coercive force and increases the maximum energy product even in a region with a small content of rare earth element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑥ 公開特許公報(A) 平3-261104

⑦ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 平成3年(1991)11月21日

H 01 F 1/053

C 21 D 8/12

C 22 C 38/00

3 0 3

D

7047-4K

7047-4K

6781-5E

H 01 F 1/04

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全4頁)

⑨ 発明の名称 異方性希土類永久磁石の製造方法

⑩ 特 願 平2-53753

⑪ 出 願 平2(1990)3月9日

⑫ 発 明 者 清 宮 照 夫 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
⑬ 発 明 者 幸 村 治 洋 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
⑭ 発 明 者 松 井 一 雄 東京都港区新橋5丁目36番11号 富士電気化学株式会社内
⑮ 出 願 人 富士電気化学株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
⑯ 代 理 人 弁理士 茂 見 種

明 細 書

1. 発明の名称

異方性希土類永久磁石の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. R, F, ..., B, T1, T, M,

(但し、Rは4ットリウムを含む希土類元素の少なくとも1種、TはNb, Moの少なくとも1種、MはMg, Al, Ca, Sr, Te, Ge, Iの少なくとも1種)なる一

般式で表され、 $0 < x \leq 1.5$, $2 < y \leq 2.5$, $0 < z$, $0 < u$, $0 < v + x \leq 1.2$, $0 < v$

よりなる液体急冷合金を、高密度化した後、塑性変形により異方化することを特徴とする異方性希土類永久磁石の製造方法。

2. Fの全部をCで置換し、R, (F, ...,

C, ..., I, ..., x, ..., y, ..., B, T1, T, M,

なる一般式で表され、 $0 < x < 1$ である請求項1記載の製造方法。

3. Fの全部をCで置換し、R, C, ...,

x, ..., y, ..., B, T1, T, M, なる一般式で

表される請求項1記載の製造方法。

4. 高密度化を400~1000℃で加圧することにより行い、冷却速度の70%以上にす

る請求項1、2又は3記載の製造方法。
5. 塑性加工による異方化を400~1000℃、変速度10⁻³~1/sec、加工率30%以上で蒸気塑性加工することにより行う請求項1、2又は3記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は希土類-鉄(コバルト)-ホウ素系(R-F-(C)-B系)の永久磁石合金に関する。更に詳しく述べると、T1の他にNb, Mo及びAl等を含むR-F-(C)-B系組成の急冷凝固合金を高密度化し、塑性変形して異方化する希土類永久磁石の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

R-F-(C)-B系永久磁石の製法として、溶融状態から急冷凝固することにより組織

製造する急冷法がある。急冷法は、溶融一高圧急冷→凝固時→高圧プレス（高圧プレス）→磁石という工程で行われ、焼結法や結晶法など他の方法に比べて工程が簡略化される利点がある。

この系の急冷磁石合金については、磁石特性を改善するための様々な研究が進められており、例えばTiを含有させた急冷すると磁土類含有量の少ない結晶でも高保磁力が生じることが分かっている。また特開昭53-198138にはTiを磁土類添加すると保磁力の温度特性を向上させることが記載されている。

【発明が解決しようとする課題】

急冷法により得られる永久磁石も、基本的にはR、Fe、B化合物を主相とする、 $B_{1-x}Fe_x$ （ $0.1 \leq x \leq 1$ ）程度のR、Fe、B酸化物を非晶質相があり固んだ極めて緻密な組織により、磁界のピン止めが保磁力を決定するピンニング型磁石になっている。

保磁力発生機構が焼結磁石や結晶磁石と異なる

$0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 1$ からなる液体急冷合金を使用する。ここでRはイットリウムを含む希土類元素の少なくとも一種、TはRと及び/又はM、MはMn、Al、Co、Si、Fe、Cu、Inの少なくとも一種である。上記組成の液体急冷合金を高圧密度化した後、塑性変形により異方化する。このように本発明の特徴は、Rと及び/又はMとTiとを磁土類合金添加する点、それに入I、Co等を磁土類添加した組成の材料を液体急冷する点、及び液体急冷した合金について高圧密度化した後、塑性変形により異方化する点である。

液体急冷法には種々の方法があり、その特徴を利用した任意の手法を採用しうる。ガン法、ピストン・ポンプ法、トーシェンカバルト法は冷却速度を大きくできる。真空法、準ロール法、双ロール法は磁石を連続的に大量に作製でき、工業生産に適している。これらは電気炉あるいは高周波炉により合金を溶解し、その溶融合金をガス圧によりルツボ先端のノズルから

るにもかかわらず、実用化されている急冷磁石の希土類元素Rは13%であり主相のそれよりも若干多くなっている。Rが13%未満になると保磁力は急激に劣化する。特開昭53-64739には、Rが10%になると保磁力が5kOe以下になることが示されている。（なお本明細書で「%」は全て「原子%」を意味している。）

R-Fe-(Co)-B系永久磁石では、前述のようにTiの添加によって保磁力は向上するが、Ti含有量の増大に伴い残留磁束密度が低下し角型性も低下していく欠点がある。

本発明の目的は、希土類元素の含有量が少ない（12%未満）組成領域であっても、高保磁力、高エネルギー積を示す永久磁石を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

本発明は、 $R_x(Fe_{1-x}Co_y)_{1-x-y}B_zT_wM_v$ （ $0 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 1$, $2 \leq z \leq 25$, 0

導出させ、回転する冷却用回転体の表面上で冷却凝固させるものである。産業性の面から、本発明の場合には準ロール法、即ち1個の回転するロールの回路上に急冷合金を導出する方法が最も適当である。その他、スプレー法、キャビテーション法、回転液中導出法による粉末作製、水液中結晶法、回転液中結晶法、ガラス被覆結晶法による細線作製なども適用可能である。

このようにして得た液体急冷合金を400～1000℃、より好ましくは600～800℃でHIF（熱間静水圧プレス）またはホットプレスにより理論密度の70%以上、より好ましくは90%以上に高圧密度化する。高圧密度化の際の急冷合金は、成形体、磁等、容器に詰められた粉体など、いかなる形態でもよい。

その後、600～1000℃、圧力10³～10⁴MPa、加工率30%以上、より好ましくは50%以上で高圧塑性加工を施す。これにより加工方向に磁化容易軸が整列した異方性永久磁石が得られる。高圧塑性加工法は、ホットプレ

ス法、圧縮法など任意の方法を用いてよい。なお製造法と加工率は、高密度化後の試料厚さを h_0 、塑性変形後の試料厚さを h_1 、塑性変形に要した時間を t としたとき、それぞれ次のように表すものとする。

$$(\text{製造速度}) = \left(\frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) / t \quad (\text{sec}^{-1})$$

$$(\text{加工率}) = \left(\frac{h_0 - h_1}{h_0} \right) \times 100 \quad (\%)$$

本発明における各成分の測定理由は次の通りである。なお以下に示す組成特性の数値は、いずれも等方性結核体の値である。Rの量 x は6%未満では保磁力IR₀が5kO未満になり、10%を超えると最大エネルギー値(BH)_{max}が5kO₀になり、いずれも変形上好ましくない。Bの量 y は2%未満ではIR₀が5kO未満と小さく、25%を超えると(BH)_{max}が低下する。Tiの量 z と下の量 w は、IR₀増加のために前者ともなり、1%以上であることが好ましく、共に0.3%以上で効果は顕著

となる。しかし $w+x$ が12%を超えると(BH)_{max}、IR₀共に低下する。MとしてMg、Al、Ca、Si、Ti、Co、Feの少なくとも1種を添加するのは、これら全ての元素が結晶粒成長を抑制し、保磁力の減少を抑制するからである。Mの量 v は塑性変形可能温度を低下させるために、0.1%以上であることが好ましく、5%を超えると(BH)_{max}、IR₀共に低下する。

またFeをCoで置換することでキュリー温度が改良され温度特性が向上する。その置換量 v はその全量にわたって高保磁力が得られる。 $w \sim 1$ 、即ちFeを全てCoで置換してもよい。以上の保磁力を有する磁石が得られる。

好ましい製造条件における数値は次の理由による。高密度化の温度が400℃未満では理論密度の70%に満たず、1000℃を超えると結晶粒成長によるIR₀の低下が避けられない。特に800～850℃の温度範囲にすると理論密度の80%以上となり、より好ましい。塑性

変形は800～1000℃で行う。600℃未満では本発明に示した組成範囲では塑性変形が不可能であり、1000℃を超えると結晶粒成長によるIR₀の低下が避けられない。製造速度は1/secを超えると一般的な塑性変形が妨げられ、10⁻²/secより遅い場合には粒成長によるIR₀の低下が避けられない。加工率は大きい程、異方化の割合が大きくなるが、8×10⁻²以上の保磁磁束密度B₀を得るためには少なくとも10%以上の加工率が必要となる。また加工率が50%以上であると10kO以上のB₀が得られ、より好ましい。

【作用】

溶融合金を急冷凝固すると、合金組成や急冷条件により異なるが、急冷後の組織は一般に非晶質あるいは微結晶又はその混合組織となる。これを高密度化処理することにより、その微結晶又は非晶質と微結晶からなる組織およびサイズを更にコントロールでき、0.01～1%の程度の微細粒子を非晶質相が取り込んだ永久磁

石にとって非常に好ましい組織が得られる。

急冷法で得られるR-Fe-(Co)-B系材料について種々の添加元素の影響を検討すると、特にTiを添加した場合、R含有量が少ない組成(12%未満)でも高保磁力を示し、実際に適した高保磁磁石を製作できる。またR含有量が12%以上の場合でもTiの添加により保磁力が改善される。そして、Tiと共にNi及び/又はMnを混合添加すると、Ti単独添加の場合よりも保磁力が更に向上する。

しかしTiの添加は、保磁力の向上に寄与するもののヒステリシスループの角型性が悪いため最大エネルギー値(BH)_{max}が低い。これを高保磁性加工して異方化することにより解決する。しかし、あまり高い温度で塑性加工すると保磁力が低下してしまう。低熔点元素のR-Fe-B-Tiの4元素急冷磁石は約1000℃以上でない限り塑性変形は困難であるので、主相の粗大化によって保磁力も減衰する。この系に対してMg、Al、Ca、Si、Ti、Co、

(*)を適量添加すると、塑性変形が可能な温度が低下し、結晶粒成長が抑えられる。そのため保磁力の減少が抑制される。特にAl、Coはその効果が顕著である。

【実施例】

第1表に示す組成を有する合金をアーク溶融により作成した。この合金を、液体急冷法を用い、20 m/secで回転するロール表面に石英ノズルを通してアルゴンガス圧をかけて射出して高速冷却し、非晶質あるいは微結晶質からなる磁帯を得た。

この磁帯を0.1mm以下に粉砕しホットプレスを用いて温度700℃、圧力2 t/cm²で成形した。この成形体を磨面フリーの状態で再びホットプレスにより加圧し高周波塑性変形させた。このとき加圧速度は10⁻³/sec、温度は700℃であった。塑性加工後の磁石特性を組成と共に第1表に示す。

第1表からR・F・(Co)-B-Ti-M系に対して、Mが及び/又はM₂とTiとを適

量添加することにより、Ti単独添加の場合よりも保磁力が向上し、最大エネルギー積も大きくなること分かる。

第1表

No	組 成	R・F	J H c		(BH) _{max}
		KG	KOe	KGOe	
1	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.5	14.5	36.1	
*2	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.8	12.8	34.8	
3	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.5	14.9	35.5	
*4	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.4	13.3	33.6	
5	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.8	15.3	36.3	
*6	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.9	14.9	35.0	
7	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	13.2	14.4	37.4	
*8	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	13.0	13.1	35.7	
9	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.7	15.6	36.2	
*10	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	12.4	14.0	34.8	
11	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀ Mo ₁₀	12.1	11.9	32.8	
*12	Nd ₈₀ Fe ₁₀ Al ₁₀ B ₁₀ Ti ₁₀ Nb ₁₀	11.8	10.9	31.2	

(*印は比較例)

【発明の効果】

本発明はR・F・(Co)-B系組成にTiと共にAl、M₂元素を適量割合添加した組成だから、希土類元素Bの含有量が少ない(12%未満の)組成でも、希土類元素の多い場合と遜色ない高い保磁力・H_cが得られ、低コスト化を図ることが出来る。特にTi単独添加に比べて、同じ保磁力を達成するにも添加元素の量を減らすことができるので、残留磁束密度や角変性の劣化を抑制できる。

本発明では、高周波加工した後、塑性変形により異方化しているため、最大エネルギー積(BH)_{max}が向上する。また材料組成にAl、Co等が含まれているため、比較的低温で高周波塑性加工ができ、主相の粗大化も生じず、保磁力の減少を防止できる。これらによって実用とされた特性の異方性永久磁石が得られる。

特許出願人 富士電機化学株式会社

代理人 渡 茂 樹